

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-9737

(43) 公開日 平成6年(1994)1月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/02	M R S	7442-4 J		
// C 0 9 D 4/00	P D V	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-189995	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成4年(1992)6月23日		岡山県倉敷市酒津1621番地
		(72) 発明者	吉川 淳夫 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 組成物

(57) 【要約】

【構成】 (メタ) アクリロイル基を3個以上有する多官能モノマー (A) と、特定の単官能または二官能のモノマー (B) とを含むことを特徴とする組成物。

【効果】 制電性に優れたハードコートまたは硬化塗膜を与える組成物が提供される。また、合成樹脂成形品の表面に塗布し、ついで硬化させることにより、耐擦傷性、耐摩耗性、制電性および防曇性に優れたハードコートまたは硬化塗膜を形成する組成物が提供される。

1

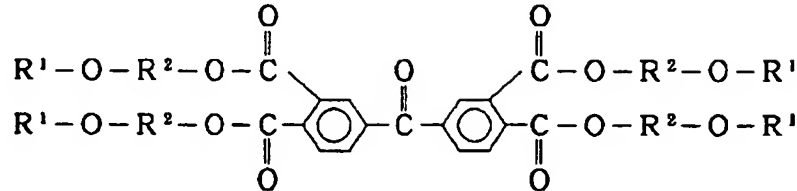
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群より選ばれる基を3個以上有する多官能モノ*
(I) :

*マー(A)と、下記一般式(I)

【化1】



【式中、R¹はアクリロイル基またはメタクリロイル基であり、R²は平均分子量1000~7500のポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのランダム共重合体およびエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック共重合体の両末端から水酸基を除去した残基からなる群より選ばれた基である。】で示される2官能モノマー(B)とを含むことを特徴とする組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は特定の組成物に関する。本発明により提供される組成物はハードコート用または硬化塗膜用として好ましく使用され、形成されるハードコートまたは硬化塗膜は優れた制電性を有する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等の合成樹脂はガラスよりも成型加工が容易である点、安価で軽量である点などの利点を備えていることから、光ディスク基板、レンズ・ミラー等の光学部品、照明・ディスプレイ等の装飾分野、自動車等の車両部品など広範な用途に用いられている。

【0003】しかし、合成樹脂成形品は耐擦傷性および耐摩耗性が十分でないため、成形加工中または成形加工後に他の物体と接触することにより表面に傷がつくことがある。また、合成樹脂成形品は高い絶縁性を有するため、他の物体との摩擦により発生したエネルギーが静電気として蓄積され易く、かつ放電され難い。したがって、合成樹脂成形品の表面に微細なほこりが付着し易く、かつ付着したほこりが取れ難い。合成樹脂成形品の表面にほこりが付着した場合には性能が低下するばかりでなく、人体に悪影響を及ぼすか、または電子部品の損傷または火災の原因になることがある。さらに、上記の合成樹脂成形品の表面は疎水性であるため、高温度下において水分が結露し易くこれによって性能が低下することがある。

【0004】上記の問題点を解決するために、合成樹脂

成形品の表面にカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基等の親水性官能基またはエーテル結合を有する帯電防止剤を塗布する方法【従来法(1)】、上記の親水性官能基を有するモノマーを含む帯電防止剤を合成樹脂成形品の表面に塗布し、ついで共重合させることにより薄膜を形成する方法【従来法(2)】、4官能性珪素化合物等の加水分解物を含む溶液を合成樹脂成形品の表面に塗布し、ついで硬化することにより無機高分子からなる薄膜を形成する方法【従来法(3)】、合成樹脂成形品の表面に酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、インジウム-錫酸化物などの導電性セラミックからなる薄膜を真空蒸着法により形成するか、または上記の導電性セラミックを含む帯電防止剤を塗布する方法【従来法(4)】が知られている。

【0005】従来法(1)によって、高い制電性を有する合成樹脂成形品を得るためには、表面に形成される塗膜中に帯電防止剤を高い濃度で含有させることが必要であることから、塗膜が有する耐擦傷性および耐摩耗性が低下する場合がある。また、帯電防止剤が塗膜表面に析出する場合があり、これによって制電性が低下することがある。

【0006】従来法(2)によって、高い制電性を有する合成樹脂成形品を得るためには、帯電防止剤に親水性官能基を有するモノマーを高い濃度で含有させることが必要であることから、塗膜が有する耐擦傷性および耐摩耗性が低下する場合がある。また、帯電防止剤の調製およびその塗布を容易にするために、有機溶剤を使用する場合には、共重合させる前に有機溶剤を十分に揮発させる必要があり、生産性が低くなる。

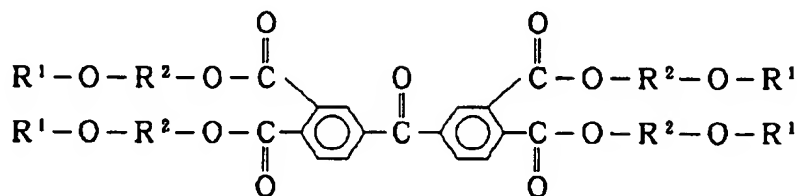
【0007】従来法(3)によって合成樹脂成形品の表面に形成した塗膜は合成樹脂成形品との密着性が低く、塗膜が剥離することによって、制電性が低下する場合がある。また、塗布する溶液に脂肪族アルコール、酢酸アルキルなどの溶剤を混合して使用する場合には、高い硬度を有する膜を形成することが困難である。

【0008】従来法(4)で用いられる導電性セラミックは透明性の点で劣り、合成樹脂成形品が着色するとい

う問題を有する。また、真空蒸着法により膜を形成する場合には生産性が低くなるという問題が生じ、帯電防止剤を塗布する場合には、導電性セラミックを均一分散させることが困難であり、かつ導電性セラミックによって光が散乱されることから合成樹脂成形品の表面に曇りが発生するという問題が生じる。

【0009】本発明の1つの目的は、制電性に優れたハードコートまたは硬化塗膜を与える組成物を提供することにある。本発明の他の1つの目的は、合成樹脂成形品の表面に塗布し、ついで硬化することにより、耐擦傷*

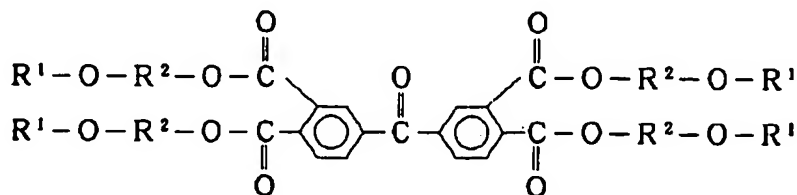
(1) :



〔式中、R¹は(メタ)アクリロイル基であり、R²は平均分子量1000~7500のポリエチレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体およびエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体の両末端から水酸基を除去した残基からなる群より選ばれた基である。〕で示される2官能モノマー(B)とを含むことを特徴とする組成物を提供することにより達成される。

【0011】本発明の組成物を構成する多官能モノマー(A)としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタグリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジベ

(1) :



〔式中、R¹は(メタ)アクリロイル基であり、R²は平均分子量1000~7500のポリエチレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのラ

*性、耐摩耗性、制電性および防曇性に優れたハードコートまたは硬化塗膜を形成する組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の目的は、アクリロイル基およびメタクリロイル基(以下、これらを(メタ)アクリロイル基と称する)からなる群より選ばれる基を3個以上有する多官能モノマー(A)と、下記一般式(I)

【化2】

※ンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート、1分子あたり3個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートなどが挙げられる。ここで、(メタ)アクリレートはアクリレートおよびメタクリレートの総称である。多官能モノマー(A)としては、これらのモノマーを2種以上混合して使用してもよい。また、多官能モノマー(A)の組成物中の含有量としては、組成物100重量部に対して5~85重量部の範囲に設定することが、ハードコートまたは硬化塗膜に優れた耐擦傷性および耐摩耗性を付与できる点、塗布作業が容易になる点、合成樹脂成形品との高い密着性が得られる点などから好ましい。

【0012】また下記一般式(I)

【化3】

ンダム共重合体およびエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体の両末端から水酸基を除去した残基からなる群より選ばれた基である。〕で示

5

される2官能のモノマー(B)の残基R²の平均分子量が1000未満である組成物により得られたハードコートまたは硬化塗膜は制電性および防曇性において劣り、残基R²の平均分子量が7500よりも大きい組成物により得られたハードコートまたは硬化塗膜は制電性、防曇性、耐擦傷性および耐摩耗性において劣る。残基R²の平均分子量は1500~3000であることがより好ましい。また、残基R²がポリエチレングリコールの残基である場合、残基R²がポリプロピレングリコールの残基である場合よりも、得られた組成物のハードコートまたは硬化塗膜が制電性、防曇性、耐擦傷性および耐摩耗性に優れているので好ましい。また、残基R²がエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体またはブロック共重合体の残基である場合には、当該残基R²中のエチレンオキシドの含有量が20重量パーセント未満である組成物により得られたハードコートまたは硬化塗膜が制電性、防曇性、耐擦傷性および耐摩耗性に劣る。残基R²中のエチレンオキシドの含有量は40重量パーセント以上であることが好ましい。また、アクリロイル化合物により得られた組成物は、メタクリロイル化合物により得られた組成物よりも硬化速度が速いので好ましい。なお、モノマー(B)としては、上記のモノマーを2種以上混合して使用してもよい。モノマー(B)の組成物中の含有量としては、組成物100重量部に対して5~30重量部の範囲に設定することが、ハードコートまたは硬化塗膜に優れた制電性、防曇性、耐擦傷性および耐摩耗性を付与できる点、合成樹脂成形品との高い密着性が得られる点などから好ましい。

【0013】本発明の組成物をハードコート用または硬化塗膜用組成物として使用する場合、N-ビニル-2-ピロリドン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールFジアクリレートなどの重合性モノマー、または、ベンゼン、トルエン、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどの非重合性溶剤を混合して使用することが、塗布作業が容易になる点、均一な厚さを有し、かつ合成樹脂成形品との高い密着性を有するハードコートまたは硬化塗膜が得られる点などから好ましい。ここで、これらの重合性モノマーの組成物中の含有量としては、組成物100重量部に対して50重量部以下、また、非重合性溶剤の組成物中の含有量としては200重量部以下になるように調製

6

することが、ハードコートまたは硬化塗膜が有する耐擦傷性および耐摩耗性を低下させることがない点から好ましい。なお、非重合性溶剤を使用する場合には、組成物を硬化させる前に室温乾燥、温風乾燥または赤外線照射などの処理を行い、非重合性溶剤を除去しておくことが、ハードコートまたは硬化塗膜の耐擦傷性および耐摩耗性を低下させることがないので好ましい。本発明の組成物をハードコート用または硬化塗膜用組成物として使用する場合、レベリング剤、スリッピング剤、紫外線吸収剤、分散剤等を添加してもよい。

【0014】本発明の組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布する方法としては、回転塗布法、刷毛塗り法、浸漬塗布法、スプレー塗布法、流し塗り法、パーコート法などの方法が採用される。塗布作業が容易である点、均一な厚さを有し、かつ平滑な膜が得られる点などから回転塗布法、浸漬塗布法またはパーコート法を採用することが好ましい。

【0015】また、パーコート層の厚さまたは硬化塗膜の厚さが1~30μmの範囲になるように塗布することが、十分な耐擦傷性および耐摩耗性を有し、かつ内部に亀裂が発生することが少ないハードコートまたは硬化塗膜が得られる点で好ましい。さらに、ハードコートまたは硬化塗膜の厚さが3~15μmの範囲になるように塗布することがより好ましい。厚さが1~30μmの範囲のハードコートまたは硬化塗膜を得るためには、組成物の20℃における粘度が5~1000センチポイズの範囲になるように調製して使用することが好適である。

【0016】本発明の組成物を硬化する方法としては、高い生産性が得られる点から、紫外線を照射する方法が好ましい。紫外線の波長は100~500nmの範囲にあることが好適である。高圧水銀ランプ又はメタルハライドランプから放射される紫外線を硬化に用いることが、窒素ガス中、アルゴンガス等の不活性ガス中または大気中において、上記の組成物を効率よく硬化させることができることから好ましい。

【0017】本発明の組成物を紫外線を照射することによって硬化させる場合には、該組成物中に光重合開始剤を混合させておくことが好ましい。好適な光重合開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-フェノキシシクロロアセトフェノン、4-tert-ブチル-ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1などのアセトフェノン系重合開始剤、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系光重合開始剤、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4-フェニルベンゾフェ

7

ノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイドなどのベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサンソン、2-クロルチオキサンソン、2,4-ジメチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン、2,4-ジエチルチオキサンソンなどのチオキサンソン系光重合開始剤などが使用される。光重合開始剤の組成物中の含有量としては、組成物100重量部に対して10重量部以下になるように調整することが、ハードコートまたは硬化塗膜が有する耐擦傷性および耐摩耗性を低下させることがない点から好ましい。

【0018】また、光重合開始剤と併用して、アミン系、スルホン系、またはホスフィン系化合物を助剤として使用することもできる。好適な助剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、n-ブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどの脂肪族アミン、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどを挙げることができる。

【0019】本発明の組成物からなるハードコートまたは硬化塗膜が形成される合成樹脂成形品としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂などからなる射出成形品、シート状成形品またはフィルム状成形品が挙げられる。特にポリメチルメタクリレート樹脂またはポリカーボネート樹脂からなる成形品は、その光学特性または機械的特性を利用した分野に用いられ、耐擦傷性、耐摩耗性、制電性および防曇性において高い性能が要求される場合が多いことから、本発明の組成物を用いることによってその表面にハードコートまたは硬化塗膜を形成することが好ましい。

【0020】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明する。実施例における評価方法は以下の通りである。

【0021】1. 耐擦傷性および耐摩耗性

(1) 硬度試験・・・JIS K 5400-1979に規定される鉛筆引っかき試験。

(2) 摩耗試験・・・JIS K 7204-1977に規定される試験機を用いた摩耗試験であり、摩耗輪CS-10に250gの荷重を付加した状態で100回転したのちの反射率の変化量をHe-Neレーザ光を用いて測定し、下記の式により求めた値(%)を示す。

$$\left\{ \frac{(\text{摩耗試験前の反射率}) - (\text{摩耗試験後の反射率})}{(\text{摩耗試験前の反射率})} \times 100 \right\}$$

(3) 擦傷試験・・・#0000のスチールウールを

8

30mm角の金属棒に装着し、900gの荷重を付加した状態で塗膜表面上を50往復させたのち、ヘーズメーター(日本精密光学株式会社製、SEP-HS-30D型)を用いて、擦傷試験前後におけるヘーズ値の増加量を測定し、これをパーセント表示する。ここで、金属棒を往復させる際の移動速度は10mm/1秒、移動距離は70mmである。

(4) 密着性試験・・・合成樹脂成形品に到達する切傷をカッターナイフを用いて、1mm間隔で縦横11本ずつ設け、合成100個の基盤目を作る。その上にセロハンテープを貼り付けたのち、急激に剥し、塗膜が剥離した基盤目の数を数える。判定基準は以下の通りである。

○・・・塗膜が剥離した基盤目が0個の場合

△・・・塗膜が剥離した基盤目が1～50個の場合

×・・・塗膜が剥離した基盤目が51～100個の場合

2. 制電性

(1) 半減期測定・・・シシド静電気株式会社製ステイックオネストメーターを用い、発生帯電位の半減期(秒)を測定する。測定は温度20℃、湿度50%の恒温恒湿下で、印加電圧8kV、印加時間30秒の条件下で行う。

(2) 表面抵抗率測定・・・株式会社アドバンテスト製超絶縁抵抗/微少電流計TR-8601および測定材料箱TR-42を用い、表面抵抗値(Ω)を測定する。測定は温度20℃、湿度50%の恒温恒湿下で、印加電圧100V、印加時間1分の条件下で行う。

3. 防曇性

防曇性試験・・・試験片を0℃で30分間放置したのち、温度20℃、湿度60%の恒温恒湿下に移しかえて結露の状態を観察する。判定基準は以下の通りである。

○・・・結露しない状態。

△・・・少し結露する状態。

×・・・激しく結露する状態。

4. 耐久性

高温高湿試験・・・試験片を温度80℃、湿度85%の高温高湿下に1000時間放置したのち、外観を観察する。判定基準は以下の通りである。

○・・・外観に変化なし。

△・・・僅かな曇りおよび凹凸の発生が認められる。

×・・・激しい曇りおよび凹凸の発生が認められる。

【0022】なお、組成物を構成するモノマー、非重合性溶剤および光重合開始剤を下記の略号で示した。

モノマー

PE-4A: ベンタリエスリトールテトラアクリレート

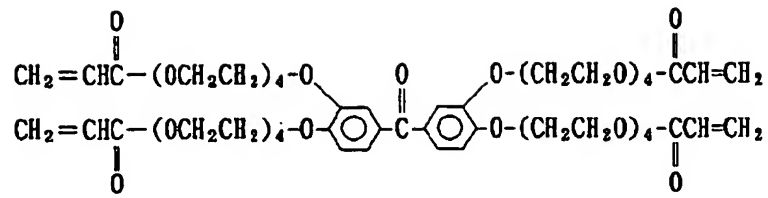
PE-3A: ベンタリエスリトールトリアクリレート

【化4】

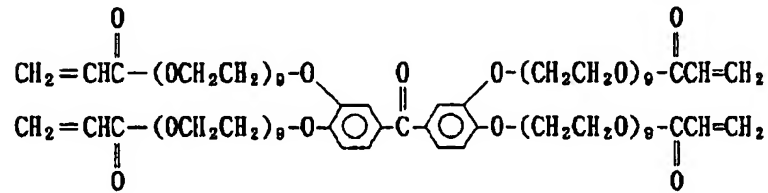
9

10

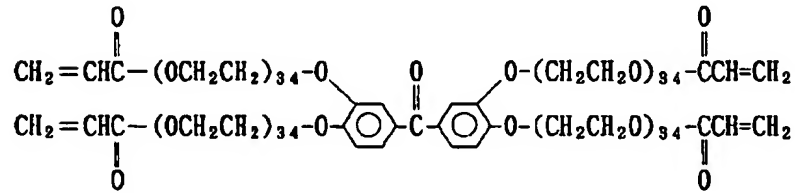
B-1 :



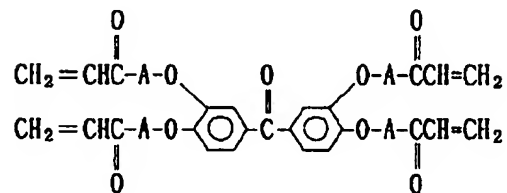
B-2 :



B-3 :



B-4 :



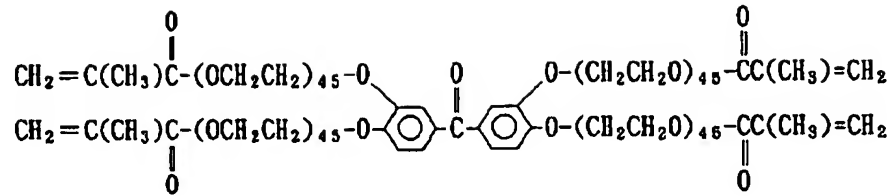
[ここで、Aは平均分子量3500のエチレンオキシド50重量部とプロピレンオキシド50重量部とのランダム共重合体の両末端から水酸基を除去した残基であ

る。]
【化5】

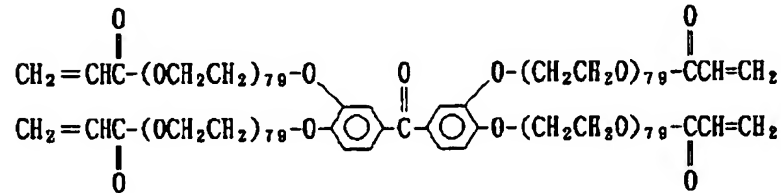
11

12

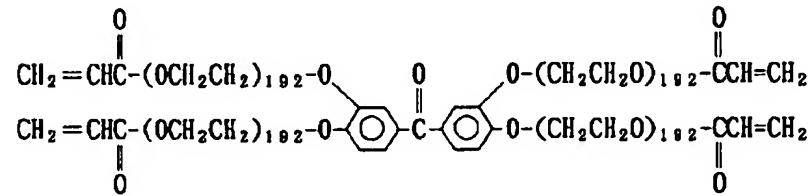
B-5 :



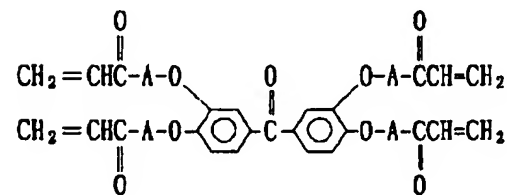
B-6 :



B-7 :



B-8 :



〔ここで、Aは平均分子量5000のエチレンオキサイド75重量部とプロピレンオキサイド25重量部とのブロック共重合体の両末端から水酸基を除去した残基である。〕

THF-A : テトラヒドロフルフリルアクリレート

NVP : N-ビニル-2-ピロリドン

非重合性溶剤

EC : エチルセロソルブ

光重合開始剤

HCHPK : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

〔0023〕実施例1～5および比較例1～5

表1に示す樹脂組成物を調製し、これらを2mmの厚さを有するメタクリル樹脂板(株式会社クラレ製、商品名パラグラス)にスピンコート法により塗布した。ついで、塗布面に120W/cmの強度を有する高圧水銀ランプを用いて、大気中で照射距離15cmで紫外線を20秒間照射し、硬化塗膜を形成させた。得られた硬化塗膜について種々の評価試験を行った結果を表1に併せて示す。

〔表1〕

組成物 (重量部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
	20	20	25	25	20	20	20	25	25	0
PE-4A	35	35	30	35	35	35	35	30	40	0
PE-3A	25	0	0	25	0	25	0	0	30	0
THF-A	0	20	25	0	25	0	20	25	0	0
NVP	15	20	15	10	15	15	20	15	0	0
モノマー (B)	15	15	20	20	15	15	15	20	20	0
EC	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
HCHPK	B-3	B-4	B-5	B-6	B-8	B-1	B-2	B-7	無し	無し
モノマー (B) の種類	H	F	H	F	F	H	H	2B	H	6B
硬度試験	7	10	5	10	12	4	5	32	4	96
摩耗試験 (%)	0.8	1.1	0.3	0.9	1.7	0.5	0.8	20.3	0.4	49.0
擦傷試験 (%)	0	0	0	0	0	0	0	×	0	未実施
密着性試験	3	4	7	2	8	>1×10 ⁴	>1×10 ⁴	3	>1×10 ⁴	>1×10 ⁴
半減期 (秒)	4×10 ¹²	5×10 ¹²	7×10 ¹²	1×10 ¹²	9×10 ¹²	5×10 ¹⁵	2×10 ¹⁵	2×10 ¹²	6×10 ¹⁵	8×10 ¹⁵
表面抵抗率 (Ω)	0	0	0	0	0	×	×	0	×	×
防曇性試験	0	0	0	0	0	0	0	×	0	0
高湿高湿試験	0	0	0	0	0	0	0	×	0	0

表1から明らかなように、実施例1～5において本発明の組成物により得られた硬化塗膜は耐擦傷性、耐摩耗性、制電性および防曇性のすべてにおいて優れており、かつ高温高湿下における暴露試験を行ったのちにおいてもこれらの性能を維持していることがわかる。これに対して、モノマー (B) における基 R² の平均分子量 1000 より小さい組成物より得られた比較例1および比較例2の硬化塗膜は制電性および防曇性において劣り、モノマー (B) における基 R² の平均分子量が 7500 より大きい組成物により得られた比較例3の硬化塗膜は耐擦傷性、耐摩耗性、密着性および高温高湿下での耐久性において劣っていた。また、本発明の組成物の内、モノマ

ー (B) を添加しない組成物より得られた比較例4の硬化塗膜は制電性および防曇性において劣り、本発明の組成物を硬化塗膜として塗布しない比較例5では耐擦傷性、耐摩耗性、制電性および防曇性のすべてにおいて劣っていた。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、制電性に優れたハードコートまたは硬化塗膜を与える組成物が提供される。また本発明によれば、合成樹脂成形品の表面に塗布し、ついで硬化させることにより、耐擦傷性、耐摩耗性、制電性および防曇性に優れたハードコートまたは硬化塗膜を形成する組成物が提供される。